

氏名	北 野 健 一
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第3730号
学位授与年月日	平成12年 3 月23日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 名	白金と第一遷移金属原子を含む二核混合金属錯体の合成的研究 (Synthetic Study of Heterobimetallic Complexes Containing Platinum and First-transition Metals)
論文審査委員	主 査 教 授 磯 辺 清    副主査 教 授 市 村 彰 男 副主査 助教授 木 下 勇

### 論 文 内 容 の 要 旨

錯体化学の分野では、ウェルナーの配位説以来、一つの中心金属イオンを4～6の配位原子で取り囲む単核錯体が主に研究されてきたが、最近では複数の金属イオンを含む多核錯体に研究の中心が移りつつある。その結果、同種金属原子間の相互作用についてはかなり解き明かされてきている。しかし、異なった金属原子間の相互作用がどのようなものかという問いに対しては、いまだ明確な答えは得られていない。本研究では、2つの金属原子が配位平面を重ね合わせるように相互作用させることにより、新規な性質を発揮する系を考えた。片方の金属原子は、安定な平面配位をとり、触媒や生体関連で広く興味をもたれ研究されているという観点から白金原子を選んだ。また架橋配位子として、ピリジンチオール類を選んだ。ピリジンチオール類は、NおよびSを配位原子としてもっているため、1つの金属原子にキレート配位するのみならず、2つの金属原子に架橋することで、2核および多核錯体を合成するきわめて有用な配位子である。この配位子を用いると、PtPt, PtPd, PdPd 2核錯体の合成が可能で、白金やパラジウム原子では、めずらしい+3価状態ができることがわかっている。この配位子をSで4つ白金原子に平面上に配位させた[Pt(4-IMPyl)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>を出発原料として合成した。この錯体のピリジン環のN原子は金属原子に配位しておらず、フリーな状態である。この単核錯体のN原子を用いて、さまざまな金属イオン、もしくは原子団を取り込ませることが可能である。取り込みに用いた金属原子としてはearly transition metalのV,Cr原子、late transition metalのCo,Ni原子である。単離できた錯体はすべて無電荷であった。PtCoの錯体では、Pt<sup>II</sup>-Co<sup>III</sup>錯体が1電子酸化を受けることにより、反磁性のCo<sup>II</sup>-Pt<sup>III</sup>錯体が生成する。これらの錯体は、溶液中で集合体化していることを分子量測定から見いだした。残念ながら、これらCo<sup>II</sup>-Pt<sup>III</sup>錯体の結晶構造を得ることはできなかったが、温度可変<sup>1</sup>HNMRおよび温度可変CVの解釈より、Co-Pt-X…Co軸に相互作用があり、monomer-oligamer平衡があることを見いだした。

PtVO錯体では、X線結晶構造解析より結晶内で4回軸を有したPt-V=O…Pt-V=O…Pt-V=Oの一次元構造をとっていることを明らかにした。PtVO錯体では、-1.45Vに可逆な還元波が存在しており、アルカリ金属で還元させることで青色の物質を得ることができた。PtCr錯体では、PtCrCl錯体が軸配位子置換反応により、PtCrOH錯体になることを見いだした。また、この逆反応も起こるが、そのためにはprotonationが必要であることを見いだした。protonationにおける置換反応速度の活性化は、Cr<sup>III</sup>単核錯体では通常観測されない挙動である。双方の錯体ともX線結晶構造解析を行い、PtCrCl錯体は結晶中に2種類の異なっ

た分子が存在し、これらが互いにPtS4平面を互いに向けあい、2量体構造をとっていることを見いだした。またPtCrOH錯体は、結晶内で4回軸を有したPt-Cr-O $\cdots$ Pt-Cr-O $\cdots$ Pt-Cr-Oの一次構造をとっていることを明らかにした。Cr<sup>III</sup>は通常八面体型構造をとるにも関わらず、[Pt(4-Hmpyt)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>がCrを取り込んだ錯体では、Cr<sup>III</sup>原子は平面四角型構造になっている。このように、この系では通常取りえないような配位構造を金属原子にとらせて、Lantern型構造を安定化させる能力があることを見いだした。また取り込まれている金属原子が第1周期から第3周期まで多種多様であるにもかかわらず、金属原子が取り込まれた後は、架橋配位子の4-mpytに過度のストレスをかけることなく、Lantern型構造のcoreが保たれていることを構造データの比較より見いだした。このことから4-mpytが混合金属二核錯体を系統的に合成・研究していく上での“Perfect Ligand”であることを明らかにした。この配位子は、いろいろな金属原子を含む混合金属二核錯体合成に適用が可能で、金属原子間の相互作用やその電子状態等について、新たな知見が得られるものと期待される。

### 論文審査の結果の要旨

申請者は本研究で、新奇2核錯体を合成し、異核金属原子間の相互作用とその電子状態を構造解析、電気化学、各種分光法及び反応を用いて明らかにした。申請者は、2つの金属原子が配位平面を重ね合わせるように相互作用することにより、新規な性質を発揮する2核錯体系を考えた。4つのS原子で白金原子に平面上に配位させた[Pt(4-Hmpyt)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>を出発原料として用いた。この錯体中の4つのフリーN原子を用いて、前期遷移金属のV、Cr原子、後期遷移金属のCo、Ni原子をPt原子の配位面に、それらの配位面を重ね合わせるように取り込むことに成功している。

PtCo錯体では、Pt<sup>II</sup>-Co<sup>III</sup>錯体が1電子酸化を受けることにより、金属結合を通じて強くスピんカップルした反磁性のPt<sup>III</sup>-Co<sup>III</sup>錯体が生成する。これらの錯体は、溶液中で集合体化していることを分子量から見いだしており、また、温度可変<sup>1</sup>H NMRおよび温度可変CVの解釈より、Co-Pt-X $\cdots$ Co軸に相互作用があり、モノマー・オリゴマー平衡があることを見いだしている。PtVO錯体では、X線結晶構造解析より、結晶内で4回軸を有したPt-V=O $\cdots$ Pt-V=O $\cdots$ Pt-V=Oの一次元構造をとっていることを明らかにしている。PtVO錯体では、-1.45Vに可逆な還元波が存在しており、アルカリ金属で還元させることで青色の物質が生成することを見いだしている。PtCr錯体では、軸配位子置換反応により、PtCrCl錯体がPtCrOH錯体に変換されることを見いだした。また、この逆反応が、プロトン付加の後に起こることも明らかにしている。プロトン付加における置換反応速度の大きな活性化は、Cr<sup>III</sup>単核錯体では通常観測されない挙動である。双方の錯体ともX線結晶構造解析を行い、PtCrCl錯体は結晶中に2種類の異なった分子が存在し、これらが互いにPtS4平面を互いに向けあい、2量体構造をとっていることを見いだしている。この2核錯体中のCr原子は酸化状態が+3にもかかわらず平面四角形型構造になっている。このように、この系では通常取りえないような配位構造を金属原子にとらせて、Lantern型構造を安定化させる能力があることを見いだした。つまり4-mpyt配位子はいろいろなランタン型混合金属二核錯体を合成することが出来ることから“Perfect Ligand”となりうると提案した。

以上のように本論文では、Pt-M(M=V(IV),Cr(III),Co(II),Ni(II))のランタン型混合金属二核錯体を合成し、その構造特性、化学的性質、酸化還元挙動の特異性が金属原子間の相互作用から生じていることを明らかにしている。これらの発見は、錯体化学において新境地を切り開くものであり、博士(理学)の学位を授与するにふさわしいと審査した。